

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年12月12日

出願番号
Application Number: 特願2002-361069

[ST. 10/C]: [JP2002-361069]

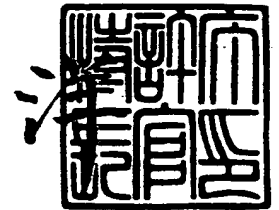
出願人
Applicant(s): 株式会社ブリヂストン

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2005年 1月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2005-3001249

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 P-10784
【あて先】 特許庁長官殿
【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社ブリヂストン 技術センター内

【氏名】 吉川 雅人

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社ブリヂストン 技術センター内

【氏名】 杉山 秀夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社ブリヂストン 技術センター内

【氏名】 堀川 泰郎

【特許出願人】

【識別番号】 000005278

【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン

【代理人】

【識別番号】 100086911

【弁理士】

【氏名又は名称】 重野 剛

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004787

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 色素増感型太陽電池用電解質及び色素増感型太陽電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ホスファゼン系重合体に、酸化還元性物質を担持させてなることを特徴とする色素増感型太陽電池用電解質。

【請求項 2】 請求項 1 において、該ホスファゼン系重合体は、一般式 (1) : $(R^1)_3P=N-X$ (但し、一般式 (1) において、 R^1 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。X は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、酸素、及びイオウからなる群から選ばれる元素の少なくとも 1 種を含む有機基を表す。) で表される鎖状ホスファゼン誘導体を重合してなることを特徴とする色素増感型太陽電池用電解質。

【請求項 3】 請求項 1 において、該ホスファゼン系重合体は、一般式 (2) : $(NPR^2)_n$ (但し、一般式 (2) において、 R^2 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。n は、2 ~ 14 を表す。) で表される環状ホスファゼン誘導体を重合してなることを特徴とする色素増感型太陽電池用電解質。

【請求項 4】 請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項において、該ホスファゼン系重合体の分子量が 10 万以上であることを特徴とする色素増感型太陽電池用電解質。

【請求項 5】 請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項において、該ホスファゼン系重合体に酸化還元性物質の溶液を含浸し乾燥することにより酸化還元性物質を担持させてなることを特徴とする色素増感型太陽電池用電解質。

【請求項 6】 請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項において、該酸化還元性物質の担持量が該ホスファゼン系重合体に対して 5 ~ 50 重量%であることを特徴とする色素増感型太陽電池用電解質。

【請求項 7】 色素増感型半導体電極と、この色素増感型半導体電極に対向して設けられた対電極と、該色素増感型半導体電極と対電極との間に配置された固体状電解質とを有する色素増感型太陽電池において、該固体状電解質が請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の色素増感型太陽電池用電解質であることを特徴とする色素増感型太陽電池。

【発明の詳細な説明】**【0 0 0 1】****【発明の属する技術分野】**

本発明は色素増感型太陽電池用電解質及び色素増感型太陽電池に係り、特に色素増感型太陽電池に用いられる固体状電解質と、このような固体状電解質を備える色素増感型太陽電池に関する。

【0 0 0 2】**【従来の技術】**

増感色素を吸着させた酸化物半導体を電極に用いて太陽電池を構成することは既に知られている。図 1 は、このような色素増感型太陽電池の一般的な構造を示す断面図である。図 1 に示す如く、ガラス基板等の基板 1 上に透明電極 2 が設けられ、この透明電極 2 上に分光増感色素を吸着させた金属酸化物半導体膜 3 が形成されている。この色素増感型半導体電極の透明電極 2 と対向して間隔をあけて対電極 4 が設置されており、そして側部が封止材 5 により封止され、色素増感型半導体電極と対電極 4 との間に電解質 6 が封入されている。色素吸着半導体膜 3 は、通常、色素を吸着させた酸化チタン薄膜よりなり、この酸化チタン薄膜に吸着されている色素が可視光によって励起され、発生した電子を酸化チタン微粒子に渡すことによって発電が行われる。

【0 0 0 3】**【発明が解決しようとする課題】**

従来、色素増感型太陽電池の電解質は、一般に酸化還元性物質を溶媒に溶解してなる液状電解質であるため、封止部分からの液漏れ等の問題があり、このことが色素増感型太陽電池の耐久性、信頼性に影響を及ぼしていた。

【0 0 0 4】

この問題を解決するために、従来、液状電解質を各種のポリマーに担持させて擬固体化することも提案されているが、色素増感型太陽電池の発電効率を損なうことの無い、より安全性、耐久性に優れかつ安価な固体状電解質が望まれている。

【0 0 0 5】

本発明は上記従来の実情に鑑みてなされたものであつて、色素増感型太陽電池の発電効率、耐久性、安全性の向上に有効でしかも安価に製造可能な色素増感型太陽電池用固体状電解質及び色素増感型太陽電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の色素増感型太陽電池用電解質は、ホスファゼン系重合体に、酸化還元性物質を担持させてなることを特徴とする。

【0007】

ホスファゼン系重合体に、酸化還元性物質を担持させることにより、電解質を擬固体化することができる。この電解質は、色素増感型太陽電池の発電効率に影響を及ぼすことなく、安全性、耐久性に優れ、かつ安価に提供される。

【0008】

本発明において、ホスファゼン系重合体は、一般式(1)： $(R^1)_3P=N-X$ （但し、一般式(1)において、 R^1 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。Xは、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、酸素、イオウからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基を表す。）で表される鎖状ホスファゼン誘導体、又は、一般式(2)： $(NPR^2)_n$ （但し、一般式(2)において、 R^2 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。nは、2～14を表す。）で表される環状ホスファゼン誘導体を重合してなるものが好ましい。前記重合体の重量平均分子量としては、10万以上であることが好ましく、大きいほど好ましい。

【0009】

このようなホスファゼン系重合体に酸化還元性物質を担持させるには、このホスファゼン系重合体に酸化還元性物質の溶液を含浸し乾燥することにより酸化還元性物質を担持させることが好ましく、酸化還元性物質の担持量はホスファゼン系重合体に対して5～50重量%であることが好ましい。

【0010】

本発明の色素増感型太陽電池は、色素増感型半導体電極と、この色素増感型半導体電極に対向して設けられた対電極と、該色素増感型半導体電極と対電極との

間に配置された固体状電解質とを有する色素増感型太陽電池において、該固体状電解質が、このような本発明の電解質であるものであり、発電効率、耐久性、安全性に優れ、安価に提供される。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の色素増感型太陽電池用電解質及び色素増感型太陽電池の実施の形態を詳細に説明する。

【0012】

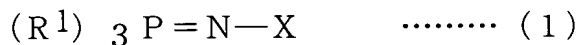
まず、本発明において、酸化還元性物質を担持するホスファゼン系重合体について説明する。

【0013】

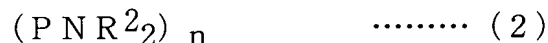
本発明に係るホスファゼン系重合体は、ホスファゼン誘導体を数～数千重合してなるものである。

【0014】

このようなホスファゼン誘導体としては、例えば、下記一般式(1)で表される鎖状ホスファゼン誘導体(以下、「ホスファゼン誘導体(1)」と称す場合がある。)、又は、下記一般式(2)で表される環状ホスファゼン誘導体(以下、「ホスファゼン誘導体(2)」と称す場合がある。)が好適に挙げられる。



(但し、一般式(1)において、 R^1 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。Xは、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、酸素、及びイオウからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基を表す。)



(但し、一般式(2)において、 R^2 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。nは、2～14を表す。)

【0015】

一般式(1)(2)における置換基 R^1 、 R^2 としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はなく、一価の置換基としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基、フェノキシ基、アルキル基、カルボキシ基、アシル基、アリール

基、アミノ基、アルキルチオ基等が挙げられる。これらの中でも、アルコキシ基、フェノキシ基、アミノ基が好ましい。また、ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好適であり、これらの中でも塩素またはフッ素が好ましい。一般式(1)の R^1 または一般式(2)の R^2 は、総て同一の種類の置換基でも良く、それらのうちのいくつか異なる種類の置換基でも良い。

【0016】

R^1 、 R^2 のアルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等や、二重結合を含むアリルオキシ基等、またはメトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基等が挙げられる。これらの中でも、エトキシ基、メトキシエトキシ基が好適である。これらの置換基中の水素元素は、前述のようにハロゲン元素で置換されていてもよい。さらにこれらの置換基中に、ヒドロキシル、メルカプタン、アミン、カルボキシル、エポキシ等の官能基が含まれていてもよい。このような官能基は、その部位が反応点となり重合反応や架橋反応が可能となり、高分子量のものや、三次元形状のものを得るのに都合がよい。

【0017】

また、 R^1 、 R^2 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられ、アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基等が挙げられ、アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0018】

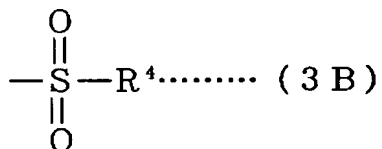
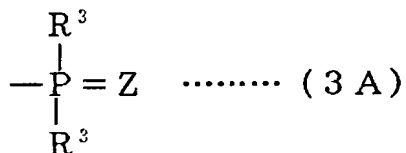
アミノ基としてはアミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アジリジル基、ピロリジル基等が挙げられる。

【0019】

前記一般式(1)において、Xとしては、有害性、環境等への配慮の観点からは、炭素、ケイ素、窒素、リン、酸素、及び、イオウからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基が好ましく、以下の一般式(3A)、(3B)で表される構造を有する有機基がより好ましい。

【0020】

【化1】



【0021】

但し、一般式 (3A)、(3B) において、 R^3 、 R^4 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。

【0022】

一般式 (3A)、(3B) において、 R^3 、 R^4 としては、一般式 (1) (2) における R^1 、 R^2 で述べたのと同様の一価の置換基又はハロゲン元素がいずれも好適に挙げられる。 R^3 は、同一有機基内において、それぞれ同一の種類でも良く、互いに異なる種類でも良い。また、互いに結合して環を形成していても良い。一般式 (3A) において、Zとしては、例えば、 CH_2 基、 CHR (Rは、アルキル基、アルコキシル基、フェニル基等を表す。以下同様。) 基、NR基のほか、酸素、硫黄、セレン、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケル等の元素を含む基等が挙げられ、これらの中でもNR基、酸素、硫黄の元素を含むのが好ましい。

【0023】

一般式 (3A)、(3B) のうち、特に効果的に自己消火性ないし難燃性を付与し得る点で、一般式 (3A) で表されるようなリンを含む有機基が特に好ましい。また、一般式 (3B) で表されるようなイオウを含む有機基である場合には、小界面抵抗化の点で特に好ましい。

【0024】

前記一般式(2)において、 n としては特に制限はなく、2～14のいずれの混合物でもよいが、安定性、汎用性(原料入手の容易性)の点で $n=3$ がもっとも好ましい。

【0025】

ホスファゼン系重合体は前述のホスファゼン誘導体(1)または(2)をさまざまな方法で重合することにより得られる。一般にはホスファゼン誘導体(1)または(2)を200～400℃に加熱することにより調製することができる。このときに安息香酸等の有機物や塩化アルミニウム等の無機塩を触媒としてホスファゼン誘導体に対して0.01～10重量%加えると、より低温、短時間に重合体が調製できる。また熱以外にもプラズマやUV等を用いた重合も可能である。得られるホスファゼン系重合体の分子骨格は基本的に $-(N=PR_2)_n-$ の直鎖状構造を有しているものであるが、重合条件によっては、環状、三次元形状のものを得ることができる。

【0026】

またホスファゼン誘導体(1)または(2)のリン原子上の置換基を用いた分子間でのカップリングを用いた反応によっても重合体の調製が可能である。この場合、ホスファゼン系重合体の分子骨格は基本的に直鎖、または環状構造を保持した重合体を得られる。

【0027】

なお、本発明で用いるホスファゼン系重合体は、前述の重合方法を用いることにより、1種のホスファゼン誘導体のみを重合してなる重合体に限らず、2種以上のホスファゼン誘導体を共重合してなる共重合体にすることも可能である。ホスファゼン系重合体の特性を損なわない範囲で、ホスファゼン誘導体以外の成分を含有するものであっても良い。

【0028】

本発明で用いる、上記ホスファゼン誘導体を重合して得られるホスファゼン系重合体は、その分子量が10万以上であることが好ましい。ホスファゼン系重合体の分子量が10万未満では、強度が弱く、ゲルよりはむしろゾルに近い常態と

なることがある。

【0029】

ホスファゼン系重合体としては、分子構造中にハロゲン元素を含む置換基を有するものが好ましい。分子構造中に、ハロゲン元素を含む置換基を有するものであれば、前記ホスファゼン系重合体から誘導されるハロゲンガスによって、得られる電解質に自己消火性ないし難燃性を発現させることが可能となる。なお、置換基にハロゲン元素を含む化合物においてはハロゲンラジカルの発生が問題となることがあるが、ホスファゼン系重合体は、分子構造中のリン元素がハロゲンラジカルを捕促し、安定なハロゲン化リンを形成するため、このような問題は発生しない。

【0030】

ハロゲン元素のホスファゼン系重合体における含有量としては、2～80重量%が好ましく、2～60重量%がより好ましく、2～50重量%が更に好ましい。この含有量が、2重量%未満では、ハロゲンを含有させることにより得られる効果が有効に得られないことがある。一方、80重量%を超えると、電解質として機能が低下することがある。この含有量が、2重量%未満では、ハロゲンを含有させることにより得られる効果が有効に得られないことがある。前記ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好適であり、これらの中でも、特にフッ素が好ましい。

【0031】

本発明においては、このようにして得られるホスファゼン系重合体に、酸化還元性物質を担持させる。ホスファゼン系重合体への酸化還元性物質の担持は、例えば、酸化還元性物質の溶液中にこのホスファゼン系重合体を浸漬するなどして酸化還元性物質溶液を含浸させた後、乾燥する。

【0032】

酸化還元性物質としては、一般に電池や太陽電池などにおいて使用することができるものであれば特に限定されないが、 LiI 、 NaI 、 KI 、 CaI_2 などの金属ヨウ化物とヨウ素の組み合わせ、 LiBr 、 NaBr 、 KBr 、 CaBr_2 などの金属臭化物と臭素の組み合わせが好ましく、これらの中でも、金属ヨウ

化物とヨウ素の組み合わせが好ましい。

【0033】

溶液中の、これらの酸化還元性物質の濃度としては、0.01～1モル/Lの範囲が挙げられるが、特に0.05～0.5モル/Lが好ましい。

【0034】

また、溶媒としては、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、アセトニトリルなどのニトリル化合物、エタノールなどのアルコール類、その他、水や非プロトン極性物質などが挙げられるが、これらの中でも、カーボネート化合物やニトリル化合物が好ましい。

【0035】

このような酸化還元性物質溶液にホスファゼン系重合体を浸漬する場合、浸漬時間は5時間程度必要であるが、浸漬温度を高く設定すれば、酸化還元性物質溶液が活性化されて浸透速度が速くなり、電解質の作製時間が短縮できるので好ましい。この浸漬温度は、ラジカル反応が起こらない程度に抑える必要があり、具体的には35～65℃程度である。

【0036】

含浸後の乾燥は室温で0.5～1時間程度行うことが好ましい。

【0037】

このようにして得られる本発明の色素増感型太陽電池用電解質は、ホスファゼン系重合体に対する酸化還元性物質の担持量が少な過ぎると、電解質として機能に劣るものとなることから、ホスファゼン系重合体に対する酸化還元性物質担持量で5重量%以上であることが好ましい。この担持量が過度に多いと担持させた酸化還元物質が、ホスファゼン系重合体中からブリードしたり、ホスファゼン系重合体の強度が弱くなったり、劣化するなどのために電池組み立て時の取り扱いに支障が出るなどの懸念があるため、ホスファゼン系重合体に対する酸化還元性物質の担持量は、通常10～30重量%であることが好ましい。

【0038】

本発明の色素増感型太陽電池は、電解質としてこのような本発明の色素増感型太陽電池用電解質を用いたものであるが、電解質以外の他の構成は、図1に示す

ような従来の色素増感型太陽電池と同様の構成とされる。

【0039】

色素増感型太陽電池の基板1としては、通常ガラス板であり、通常珪酸塩ガラスであるが、可視光線の透過性を確保できる限り、種々のプラスチック基板等を使用することができる。基板の厚さは、0.1～10mmが一般的であり、0.3～5mmが好ましい。ガラス板は、化学的に或いは熱的に強化させたものが好ましい。

【0040】

透明電極2としては、 In_2O_3 や SnO_2 の導電性金属酸化物薄膜を形成したものと金属等の導電性材料からなる基板が用いられる。導電性金属酸化物の好ましい例としては、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO)、 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 、 $\text{ZnO}:\text{F}$ 、 CdSnO_4 を挙げることができる。

【0041】

分光増感色素を吸着させた金属酸化物半導体膜3の金属酸化物半導体としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タンゲステン、酸化アンチモン、酸化ニオブ、酸化タンゲステン、酸化インジウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、硫化カドミウムなどの公知の半導体の1種又は2種以上を用いることができる。特に、安定性、安全性の点から酸化チタンが好ましい。酸化チタンとしてはアナターズ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、無定形酸化チタン、メタチタン酸、オルソチタン酸などの各種の酸化チタン或いは水酸化チタン、含水酸化チタンが含まれるが、特に本発明ではアナターズ型酸化チタンが好ましい。また金属酸化物半導体膜は微細な結晶構造を有することが好ましい。また多孔質膜であることも好ましい。金属酸化物半導体の膜厚は、10nm以上であることが一般的であり、100～1000nmが好ましい。

【0042】

酸化物半導体膜に吸着させる有機色素（分光増感色素）は、可視光領域及び／又は赤外光領域に吸収を持つものであり、種々の金属錯体や有機色素の1種又は2種以上を用いることができる。分光増感色素の分子中にカルボキシル基、ヒドロキシアシル基、ヒドロキシル基、スルホン基、カルボキシアシル基の官能

基を有するものが半導体への吸着が速いため、好ましい。また、分光増感の効果や耐久性に優れているため、金属錯体が好ましい。金属錯体としては、銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニンなどの金属フタロシアニン、クロロフィル、ヘミン、特開平 1 - 2 2 0 3 8 0 号公報、特表平 5 - 5 0 4 0 2 3 号公報に記載のルテニウム、オスミウム、鉄、亜鉛の錯体を用いることができる。有機色素としては、メタルフリーフタロシアニン、シアニン系色素、メロシアニン系色素、キサンテン系色素、トリフェニルメタン色素を用いることができる。シアニン系色素としては、具体的には、NK 1 1 9 4、NK 3 4 2 2（いずれも日本感光色素研究所（株）製）が挙げられる。メロシアニン系色素としては、具体的には、NK 2 4 2 6、NK 2 5 0 1（いずれも日本感光色素研究所（株）製）が挙げられる。キサンテン系色素としては、具体的には、ウラニン、エオシン、ローズベンガル、ローダミン B、ジブロムフルオレセインが挙げられる。トリフェニルメタン色素としては、具体的には、マラカイトグリーン、クリスタルバイオレットが挙げられる。

【 0 0 4 3 】

有機色素（分光増感色素）を半導体膜に吸着させるこのためには、有機色素を有機溶媒に溶解させて形成した有機色素溶液中に、常温又は加熱下に酸化物半導体膜を基板とともに浸漬すれば良い。前記の溶液の溶媒としては、使用する分光増感色素を溶解するものであれば良く、具体的には、水、アルコール、トルエン、ジメチルホルムアミドを用いることができる。

【 0 0 4 4 】

色素増感型半導体電極は、基板 1 上に、透明電極（透明性導電膜）2 をコートし、その上に光電変換材料用半導体膜を形成し、上述のように色素を吸着して形成される。この色素増感型半導体電極に対電極 4 として別の透明性導電膜をコートしたガラス板などの基板を封止材 5 により接合させ、これらの電極間に本発明の電解質 6 を封入して本発明の太陽電池とすることができる。

【 0 0 4 5 】

この電解質の厚さは、色素増感型太陽電池の仕様によって異なるが、通常の場合、0. 0 1 ~ 0. 3 mm 程度である。

【0046】

また、対電極4としては、導電性を有するものであれば良く、任意の導電性材料が用いられるが、電解質の I_3^- イオン等の酸化型のレドックスイオンの還元反応を十分な速さで行わせる触媒能を持ったものの使用が好ましい。このようなものとしては、白金電極、導電材料表面に白金めっきや白金蒸着を施したもの、ロジウム金属、ルテニウム金属、酸化ルテニウム、カーボン、コバルト、ニッケル、クロム等が挙げられる。

【0047】

本発明の色素増感型太陽電池は、前記色素増感型半導体電極、電解質及び対電極をケース内に収納して封止するが、それら全体を樹脂封止しても良い。この場合、その色素増感型半導体電極には光があたる構造とする。このような構造の電池では、その色素増感型半導体電極に太陽光又は太陽光と同等な可視光を当てると、色素増感型半導体電極とその対電極との間に電位差が生じ、両極間に電流が流れるようになる。

【0048】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例により限定されるものではない。

【0049】

実施例1

[電解質の製造]

前記一般式(1)において、 $R^1 = C_1$ 、一般式(3A)において $R^3 = OC_2H_5$ 、 $Z = O$ であるホスファゼン誘導体と、そのホスファゼン誘導体に対して50%のp-フェニレンジアミンをオートクレーブ中で250℃、8時間加熱し、ゴム状のホスファゼン系重合体を得た。この重合体はトルエン溶媒を用いてソックスレー抽出を6時間行い、未反応物および不純物を取り除いた。なお、重合体のテトラヒドロフラン可溶分の分子量測定を行った結果、数平均分子量14万であった。得られたホスファゼン系重合体を80℃で6時間真空乾燥した後、5mm×5mm×0.2mmに裁断し、下記の酸化還元性物質溶液に30℃で5

時間浸漬することにより、酸化還元性物質溶液を含浸させ本発明の色素増感型太陽電池用電解質を得た。その後、使用前に大気中で乾燥させることにより低沸点溶媒（アセトニトリル等）を蒸発させ、ホスファゼン系重合体の表面に粘着性が残っている状態で下記の電極間に入れた。

【0050】

[酸化還元性物質溶液]

溶媒：アセトニトリル：1 L

酸化還元性物質

ヨウ化リチウム：0.2 モル

1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド：0.2 モル

ヨウ素：0.1 モル

t-ブチルピリジン：0.4 モル

【0051】

なお、ホスファゼン系重合体に対する酸化還元性物質の担持量は18重量%であった。

【0052】

[色素増感型太陽電池の製造]

2.5×3 cmのガラス基板（厚さ：2 mm）上に、厚さ3000 ÅのITO膜を形成し、この上に厚さ10 μm、面積5 mm²の酸化チタン膜を形成した。

【0053】

分光増感色素として、シスージ（チオシアナト）-ビス（2, 2'-ビピリジル-4-ジカルボキシレート-4'-テトラブチルアンモニウムカルボキシレート）ルテニウム（II）をエタノール液に3×10⁻⁴ モル/Lで溶解した液に上記酸化チタン膜を形成した基板を入れ、室温で18時間浸漬して、色素増感型半導体電極を得た。分光増感色素の吸着量は、酸化チタン膜の比表面積1 cm²あたり10 μgであった。

【0054】

この色素増感型半導体電極に、対電極として、フッ素をドーピングした酸化スズをコートし、さらにその上に白金を担持した透明導電性ガラス板を用い、2つの電

極の間に上記の電解質を入れ、この側面を樹脂で封止した後、リード線を取付けて、本発明の色素増感型太陽電池を作製した。

【0055】

得られた色素増感型太陽電池に、ソーラーシュミレーターで 100 W/m^2 の強度の光を照射したところ、 V_{oc} （開回路状態の電圧）は 0.70 V であり、 J_{sc} （回路を短絡したとき流れる電流の密度）は 8.8 mA/cm^2 であり、 FF （曲線因子）は 0.65 であり、 η （変換効率）は 4.0% であった。この結果から、色素増感型太陽電池として有用であることが確認された。

【0056】

[自己消化性、難燃性、不燃性評価]

本発明の色素増感型太陽電池用電解質について、UL（アンダーライティングラボラトリー）規格のUL94HB法をアレンジした方法を用い、大気環境下において着火した炎の燃焼挙動を測定・評価した。具体的にはUL試験基準に基づき、本発明である色素増感型太陽電池用電解質を下記に示すように評価を行った。

【0057】

（不燃性の評価）

試験炎が試験片に着火しなかった（燃焼長： 0 mm ）場合を不燃性と評価した。

（難燃性の評価）

着火した試験片が、装置の 25 mm ラインまで到達せず、かつ網からの落下物にも着火が認められなかった場合を難燃性と評価した。

（自己消化性の評価）

着火した試験片が、装置の $25\sim 100\text{ mm}$ ラインの間で消化し、かつ網からの落下物にも着火が認められなかった場合を自己消化性と評価した。

（燃焼性の評価）

着火した炎が、 100 mm ラインを超えた場合を燃焼性と評価した。

【0058】

上記評価の結果、難燃性であることが確認された。一方、ホスファゼン誘導体を用いず、電解液のみの太陽電池を作製し、同様のテストを行ったところ燃焼性

を示した。

【0059】

実施例 2

[電解質の製造]

前記一般式 (2) において、 $n = 3$ でありその誘導体の 6 つの R^2 のうち 3 つが $-\text{OC}_2\text{H}_5$ であり、3 つが $-\text{NH}_2$ であるホスファゼン誘導体をオートクレーブ中に塩化アルミニウム (ホスファゼン誘導体に対し) 0.5% と 2,2,3,3-テトラフルオロ-1,4-ブタンジオールを 20% 加え、 300°C 、20 時間加熱することによりゴム状のホスファゼン系重合体を得た。この重合体はテトラヒドロフラン溶媒に不溶であった。テトラヒドロフラン溶媒を用いてソックスレー抽出を 6 時間行い、重合体中の未反応物および不純物を取り除いた。得られたホスファゼン系重合体を 80°C で 6 時間真空乾燥した後、実施例 1 と同様な操作を行い色素増感型太陽電池用電解質を得、また、同様にして、酸化還元性物質溶液、色素増感型太陽電池の製造を行った。

【0060】

得られた色素増感型太陽電池に、ソーラーシュミレーターで $100\text{W}/\text{m}^2$ の強度の光を照射したところ、 V_{oc} (開回路状態の電圧) は 0.68V であり、 J_{sc} (回路を短絡したとき流れる電流の密度) は $9.1\text{mA}/\text{cm}^2$ であり、 FF (曲線因子) は 0.68 であり、 η (変換効率) は 4.2% であった。この結果から、色素増感型太陽電池として有用であることが確認された。

【0061】

[不燃性評価]

実施例 1 と同じ方法で評価し難燃であることが確認された。

【0062】

実施例 3

[電解質の製造]

前記一般式 (2) において、 $n = 3$ でありその誘導体の 6 つの R^2 のうち 3 つが $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{O})\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、他の 3 つが F であるホスファゼン誘導体に過酸化ベンゾイルを 1% 添加し、 220°C で 8 時間加熱することにより

、樹脂状の重合体を製造した。この重合体はテトラヒドロフラン溶媒に不溶であった。得られたホスファゼン系重合体をそのまま実施例 1 と同様な操作を行い色素増感型太陽電池用電解質を得た。また、同様にして、酸化還元性物質溶液、色素増感型太陽電池の製造を行った。

【0063】

得られた色素増感型太陽電池に、ソーラーシュミレーターで 100 W/m^2 の強度の光を照射したところ、 V_{oc} （開回路状態の電圧）は 0.71 V であり、 J_{sc} （回路を短絡したとき流れる電流の密度）は 8.9 mA/cm^2 であり、 FF （曲線因子）は 0.65 であり、 η （変換効率）は 4.1% であった。この結果から、色素増感型太陽電池として有用であることが確認された。

【0064】

[不燃性評価]

実施例 1 と同じ方法で評価し自己消化性であることが確認された。

【0065】

【発明の効果】

以上詳述した通り、本発明によれば色素増感型太陽電池の発電効率、耐久性、安全性の向上に有効でしかも安価に製造可能な色素増感型太陽電池用固体状電解質及び色素増感型太陽電池が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

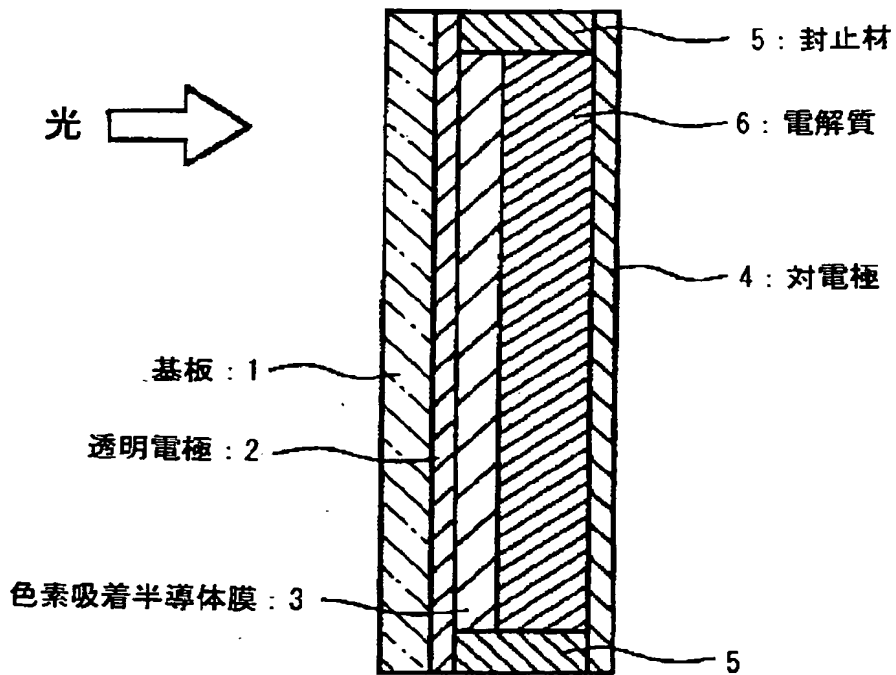
色素増感型太陽電池の一般的な構造を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 透明電極
- 3 色素吸着半導体膜
- 4 対電極
- 5 封止材
- 6 電解質

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 色素増感型太陽電池の発電効率、耐久性、安全性の向上に有効でしかも安価に製造可能な色素増感型太陽電池用固体状電解質及び色素増感型太陽電池を提供する。

【解決手段】 ホスファゼン誘導体を重合してなるホスファゼン系重合体に、酸化還元性物質を担持させてなる色素増感型太陽電池用電解質。色素増感型半導体電極 2, 3 と、この電極に対向して設けられた対電極 4 との間に、この電解質 6 を有する色素増感型太陽電池。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 6 1 0 6 9
受付番号	5 0 2 0 1 8 8 4 8 4 7
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0 0 9 7
作成日	平成 1 4 年 1 2 月 1 3 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年12月12日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 6 1 0 6 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 7 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋 1 丁目 1 0 番 1 号

氏 名

株式会社ブリヂストン